

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-265333

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl. D01F 8/14
C08G 63/02
C08L 67/02
C08L 67/04

(21)Application number : 11-068241 (71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP
(22)Date of filing : 15.03.1999 (72)Inventor : KIMURA YOSHIHARU
HORI YASUSHI

(54) BIODEGRADABLE CONJUGATE FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a biodegradable conjugate fiber capable of holding excellent biodegradability and hydrolyzability and having a high strength and a high melting point capable of withstanding practical use and to provide a method for producing the biodegradable conjugate fiber.

SOLUTION: This biodegradable conjugate fiber comprises at least one kind of polymeric material selected from the group consisting of a polyglycolic acid, a poly(glycolic acid-co-lactic acid) and a polylactic acid as a core component or a sheath component and a polymeric material of poly(3-hydroxybutyric acid)s or an aliphatic polyester composed of a dibasic acid and a diol as the sheath component or the core component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3474482

[Date of registration] 19.09.2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-265333
(P2000-265333A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
D 0 1 F 8/14		D 0 1 F 8/14	B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 63/02		C 0 8 G 63/02	4 J 0 2 9
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 L 0 4 1
67/04	Z A B	67/04	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-68241

(22)出願日 平成11年3月15日(1999.3.15)

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社
東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(72)発明者 木村 良晴

滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1

(72)発明者 堀 容嗣

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

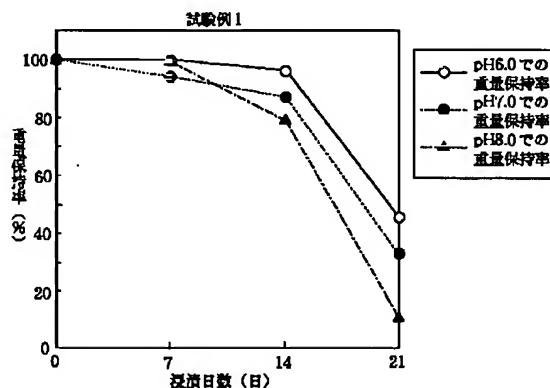
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性複合繊維およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた生分解性および加水分解性を保持し、しかも実用的に耐え得る高強度、高融点を有する生分解性複合繊維、およびその製造法を提供する。

【解決手段】 ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を芯成分または鞘成分とし、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステル的高分子材料を鞘成分または芯成分とする生分解性複合繊維、および該生分解性複合繊維の溶融紡糸による製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を芯成分とし、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維。

【請求項2】 ポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を芯成分とし、二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステル的高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維。

【請求項3】 ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類の高分子材料を芯成分とし、ポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維。

【請求項4】 二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステル的高分子材料を芯成分とし、ポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維。

【請求項5】 請求項1または2記載の生分解性複合繊維の製造方法において、複合繊維用紡糸口金を使用して、芯成分としてポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料と、また鞘成分としてポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルの高分子材料とを溶解紡糸し、延伸することを特徴とする生分解性複合繊維の製造方法。

【請求項6】 請求項3または4記載の生分解性複合繊維の製造方法において、複合繊維用紡糸口金を使用して、芯成分としてポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルの高分子材料と、また鞘成分としてポリグリコール酸、ポリ（グリコール酸- α -乳酸）およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料とを溶解紡糸し、延伸することを特徴とする生分解性複合繊維の製造方法。

【請求項7】 前記延伸を、前記高分子材料の融点以下の温度にて5～10倍の延伸倍率で行う請求項5または6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性複合繊維およびその繊維の製造法に関する。更に詳しくは、釣糸や魚網等の漁業資材、防虫、防鳥ネットや植生ネット等の農業資材、使い捨ての女性用生理用品、マスク、ウェットティッシュ、下着、タオル、ハンカチ、キッチンタオル、オムツ等の生活用品の布繊維や不織布、抜糸の必

要がない手術用縫合糸、手術用ネット、縫合補強材等の医療材料として幅広く利用することが可能で、環境を汚染しない生分解性複合繊維およびその繊維の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から釣糸、魚網、農業用ネット、生活用品等に用いられる高分子材料としてはポリアミド、ポリエステル、ビニロン、ポリオレフィン等からなるものが使用されている。これらの高分子材料は難分解性であるため、上記製品を使用した後、自然環境下に放置されると環境を汚染するという問題点を有している。この問題点を解決するには、使用後、焼却、回収再生等により処理を行うことが必要であるが、これらの処理には、莫大な費用を必要とする。さらに、現実には使用後の製品を回収できない場合も多く、自然環境下に放置され環境破壊を引き起こしている。

【0003】このような問題を解決する方法の1つとして、自然界に存在する微生物によって容易に分解される高分子材料を利用する方法がある。例えば、特開平1-175855号公報にはポリ- ϵ -カプロラクトンからなる外科用縫合糸が、また特開平5-78912号公報にはポリ- β -プロピオラクトンからなるモノフィラメントが、それぞれ開示されている。しかし、ポリ- ϵ -カプロラクトンおよびポリ- β -プロピオラクトンは融点がそれぞれ約60℃および約97℃と低いため、使用法が限定されるという問題がある。

【0004】また、特開平5-93316号公報には、ポリ- ϵ -カプロラクトンおよび/またはポリ- β -プロピオラクトンを芯成分とし、ポリ（ β -ヒドロキシアルカノエート）またはその共重合体を鞘成分とする微生物分解性複合繊維が開示されている。しかし、芯成分として使用するポリ- ϵ -カプロラクトン、ポリ- β -プロピオラクトンの融点がそれぞれ約60℃、約97℃であるために、繊維として使用した場合、使用温度が100℃を超えたり、摩擦熱によって部分的に100℃を超えたりする場合にはその強度の劣化は回避し得なかった。

【0005】一方、融点が高い微生物分解性繊維の例として、特開昭45-31696号公報にポリ乳酸およびその共重合体からなる外科用縫合材料が開示されている。しかし、かかる繊維は強度が十分ではなく、モノフィラメントができて硬くて結びにくく、また分解が遅く、しかも分解をコントロールすることはできなかった。また、ポリグリコール酸系、ポリラクチド系繊維は縫合糸としてすでに市販されている。しかし、ポリグリコール酸系、ポリラクチド系繊維は湿気に敏感で劣化しやすく、また堅いので使用用途が限定されてしまうという問題がある。また、生体適合性にも問題があり、例えば、血管の縫合糸として使用する場合には血栓ができやすいか、あるいは組織が癒着してしまう等の理由から、

必ずしも適当とは言えなかった。

【0006】他方、Biomaterials, 1987, vol 8, 129に微生物産生の3-ヒドロキシ酪酸単位を含むランダム共重合ポリエステルを使用した生分解性を有するポリエステル繊維が開示されている。これら、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類は土中、水中に数多く存在する菌により非常に良く分解されることが知られている。また、生体適合性が優れていることから手術後の癒着防止用不織布などに使用されている。しかし、繊維化した場合、紡糸、延伸が難しく、高強度の繊維が得られないという問題点を持っている。例えば、微生物産生のポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類の溶融紡糸に際して、該ポリマーを溶融させ押し出した後、該ポリマーが結晶化していないときは糸を引き伸ばす段階でゴムのように変形し、結晶性が高いときはいずれの温度でもどんな応力をかけても脆く壊れてしまい、結果として紡糸した糸は脆く非常に弱い強度しか持たないと報告されている(Elsevier Applied Science, London, pp33-43, 1988)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来、実用的に耐え得る高強度、高融点を有し、しかも優れた生分解性および加水分解性を示し、農業資材、生活用品、医療材料等として幅広く利用可能な生分解性繊維は得られていないのが現状であった。

【0008】そこで本発明の目的は、優れた生分解性および加水分解性を保持し、しかも実用的に耐え得る高強度、高融点を有する生分解性複合繊維、およびその製造法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、芯-鞘型の繊維の各成分材料について鋭意研究を行った結果、芯成分と鞘成分とをそれぞれ特定の高分子材料で構成することにより、高強度でかつ融点が100℃から180℃まで任意に調節でき、また伸縮性も調節でき、しかも生分解性および加水分解性が良好な複合繊維を溶融紡糸により得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は下記の通りである。

(1) ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を芯成分とし、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維である。

【0011】(2) ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を芯成分とし、二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステル高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維である。

【0012】(3) ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類の高

分子材料を芯成分とし、ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維である。

【0013】(4) 二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステル高分子材料を芯成分とし、ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料を鞘成分とすることを特徴とする生分解性複合繊維である。

【0014】(5) 前記(1)または(2)の生分解性複合繊維の製造方法において、複合繊維用紡糸口金を使用して、芯成分としてポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料と、また鞘成分としてポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルの高分子材料とを溶融紡糸し、延伸することを特徴とする生分解性複合繊維の製造方法である。

【0015】(6) 前記(3)または(4)の生分解性複合繊維の製造方法において、複合繊維用紡糸口金を使用して、芯成分としてポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルの高分子材料と、また鞘成分としてポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料とを同時に溶融紡糸し、延伸することを特徴とする生分解性複合繊維の製造方法である。

【0016】(7) 前記(5)または(6)の製造方法において、前記延伸を、前記高分子材料の融点以下の温度にて5~10倍の延伸倍率で行う製造方法である。

【0017】本発明においては、ポリグリコール酸、ポリ(グリコール酸-c-o-乳酸)およびポリ乳酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の高分子材料(以下「A材料」という)と、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)類または二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルの高分子材料(以下「B材料」という)とから芯-鞘型の生分解性複合繊維を構成し、A材料が芯成分でB材料を鞘成分とするか、あるいはA材料が鞘成分でB材料を芯成分とする。芯成分と鞘成分とを構成する材料をA材料とB材料から適宜選定し、かつ芯成分と鞘成分の容積比等も適宜選定することにより、従来の生分解性複合繊維に比し、高強度でかつ融点が100℃~180℃までの生分解性複合繊維を溶融紡糸により得ることができる。かかる生分解性複合繊維は、伸縮性も調節することができ、生分解性および加水分解性に優れた効果を奏する。かかる効果は、A材料とB材料とを単にブレンドして紡糸しても得ることはできない。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明において使用する高分子材料（生分解性ポリエステル）について説明する。

【0019】本発明の生分解性複合繊維に使用するポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類としては、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）（以下、（R）体をP〔（R）-3HB〕、（S）体をP〔（S）-3HB〕と略記する）、および3-ヒドロキシ酪酸の共重合ポリエステル、例えば、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシプロパン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシペンタン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-4-ヒドロキシ酪酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘプタン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシオクタン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-5-ヒドロキシペンタン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-3-メチル-5-ヒドロキシペンタン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-6-ヒドロキシヘキサン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-15-ヒドロキシペンタデカン酸）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-L-ラクチド）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-7-メチル-1,4-ジオキセパン-5-オン）、ポリ（3-ヒドロキシ酪酸-co-12-オキサ-16-ヘキサデカノリド）等が挙げられるが、P〔（R）-3HB〕またはP〔（S）-3HB〕が好ましい。

【0020】これらポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類は化学合成品、微生物合成品いずれでも使用することができる。また、化学合成品のポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類の場合、モノマーであるβ-ブチロラク톤の光学純度は繊維の強度低下をまねかない範囲で任意であるが、90%以上であることが好ましい。

【0021】また、同様に本発明の生分解性複合繊維に使用する二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルとしては、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンサクシネート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンサクシネート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンジカンジオート、ポリエチレンデカンジオート、ポリエチレントリデカンジオートおよびこれらのジイソシアネートまたはラクチドとの共重合体等が挙げられるが、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートとジイソシアネートとの共重合体またはポリブチレンサクシネートとラクチドとの共重合体が好ましい。

【0022】本発明の生分解性複合繊維においては、芯の部分の融点が高いが湿気敏感なポリグリコール酸（以下「PGA」と略記する）またはポリ乳酸（以下「PLA」と略記する）から構成し、鞘の部分を生体適合性に優れているポリ（3-ヒドロキシ酪酸）類または

二塩基酸とジオールとからなる脂肪族ポリエステルから構成することが好ましい。

【0023】本発明において使用する生分解性高分子材料（生分解性ポリエステル）は公知の製法により得ることができるが、市販品を使用してもよい。また、必要に応じて2種あるいはそれ以上を併用することができる。

【0024】本発明において、使用する生分解性複合繊維は、芯の部分の高分子材料と鞘の部分の高分子材料との容積比を10:90乃至90:10とするのが好ましい。かかる容積比は、使用する高分子材料の性質に応じて、溶融紡糸機におけるモーターの回転速度、ノズルの口径、シリンダーの口径等を変えることにより任意に変えることができる。

【0025】本発明の生分解性複合繊維を溶融紡糸する際、紡糸口金は複合繊維用の口径1.0mm程度のものを使用し、必要に応じてそれ以上の口径のものを使用することができる。紡糸口金の温度は、高分子材料の重合度や組成により異なるが、100~240℃、好ましくは200~240℃とするのが適当である。溶融部の温度は、通常、使用する高分子材料の融点以上であるが、240℃を超えるとポリマーの分解が著しくなることから高強度の繊維を得ることが困難となる。

【0026】本発明の生分解性高分子材料には、安定剤、色素等の通常の配合剤を適宜添加することができる。再結晶化速度を速くさせ加工性を向上させるために、タルク、窒化ホウ素、酸化チタン、マイクロマイカ、チョーク等の核剤を必要に応じて0.01~1重量%添加することができる。

【0027】溶融紡糸された繊維は一旦巻き取った後、または巻き取ること無しに連続的に延伸する。延伸は、室温、熱風、加熱したプレートやホットピン、または水、グリセリン、エチレングリコールもしくはシリコンオイル等の熱溶媒中、30~150℃、好ましくは50~120℃で行う。かかる延伸は、所望の要求特性に応じ、通常、前記生分解性高分子材料の融点以下の温度にて5~10倍の延伸倍率で行うことが好ましい。5倍未満では強度の増加が少量であり、一方、10倍を超えると切断が多発してしまう。

【0028】このようにして延伸した繊維には、必要に応じて50~150℃の温度で熱処理を施す。最終的に得られる本発明の繊維の繊維度は用途により異なるが、通常、50d以上である。

【0029】

【実施例】以下、実施例、試験例等により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例、試験例等に限定されるものではない。本実施例、試験例等で使用した分析機器は以下の通りである。

- 1) 溶融紡糸機：15φ小型紡糸機（オオバ機械（株）製）
- 2) 延伸機：小型熱延伸装置（浴槽付き）（オオバ機械

(株) 製)

3) 強度測定機: 島津AGS500B (島津製作所 (株) 製)

以下の実施例および実験の結果得られた延伸倍率、延伸温度、引張強度、弾性率、破断伸び、外径、芯径のデータを、下記の表1にまとめて示す。

【0030】実施例1 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

図1に示す溶融紡糸機を用い、芯用高分子材料入口8からPGA (重量平均分子量100,000、溶融温度237℃、ガラス転移温度37℃) を、シリンダー2の温度200℃、シリンダー3の温度225℃、ノズル7の温度232℃で、また鞘用高分子材料入口9からP[(R)-3HB] (化学合成品、重量平均分子量315,000、モノマー光学純度94% ee、溶融温度168℃、ガラス転移温度0℃) を、シリンダー5の温度140℃、シリンダー6の温度155℃、ノズル7の温度232℃で、同時に溶融押し出しし、得られた繊維を63℃において6倍延伸した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=40:60であった。また、この繊維の要融温度は、157.7 (P[(R)-3HB]) と、216.4℃ (PGA) との2点が示された。尚、図1の(イ)に示す溶融紡糸機において1および4はそれぞれモーターを示しており、図1の(ロ)はノズル7の内部の様子を示している。

【0031】実施例2 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

溶融押し出しにより得られた繊維を67℃において7倍延伸した以外は実施例1と同様にして、複合繊維を製造した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=42:58であった。

【0032】実施例3 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

図1に示す溶融紡糸機を用い、実施例1で使用了のものと同じPGA、P[(R)-3HB]を使用し、芯用高分子材料入口8からPGAを、シリンダー2の温度200℃、シリンダー3の温度240℃、ノズル7の温度240℃で、また鞘用高分子材料入口9からP[(R)-3HB]を、シリンダー5の温度140℃、シリンダー6の温度230℃、ノズル7の温度240℃で、同時に溶融押し出しし、得られた繊維を80℃において9倍延伸した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=36:64であった。

【0033】実施例4 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

溶融押し出しにより得られた繊維を50℃において6倍延伸した以外は実施例3と同様にして、複合繊維を製造した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=40:60であった。

【0034】実施例5 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

溶融押し出しにより得られた繊維を50℃において9倍延伸した以外は実施例3と同様にして、複合繊維を製造した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=57:43であった。

【0035】実施例6 ポリブチレンサクシネート-ラクチド共重合体 (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

図1に示す溶融紡糸機を用い、芯用高分子材料入口8からPGA (重量平均分子量100,000、溶融温度237℃、ガラス転移温度37℃) を、シリンダー2の温度200℃、シリンダー3の温度225℃、ノズル7の温度240℃で、また鞘用高分子材料入口9からポリブチレンサクシネート-ラクチド共重合体 (以下、PBSLと略記する) (重量平均分子量100,000、溶融温度110℃、ガラス転移温度-34℃) を、シリンダー5の温度200℃、シリンダー6の温度225℃、ノズル7の温度235℃で、同時に溶融押し出しし、得られた繊維を80℃において4倍延伸した。得られた繊維の高分子原料の容積比はPBSL:PGA=44:56であった。また、この繊維の要融温度は、105.2 (PBSL) と、214.9℃ (PGA) との2点が示された。

【0036】実施例7 PBSL (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

溶融押し出しにより得られた繊維を80℃において5倍延伸した以外は、実施例6と同様にして複合繊維を製造した。得られた繊維のポリマー原料の容積比はPBSL:PGA=44:56であった。

【0037】実施例8 P[(R)-3HB] (鞘) - ポリ-L-乳酸 (芯) 複合繊維の製造

図1に示す溶融紡糸機を用い、ポリ-L-乳酸 (PLLAと略記する) (重量平均分子量200,000、溶融温度178℃、ガラス転移温度61℃) と、実施例1で使用了のものと同じP[(R)-3HB]を使用し、芯用高分子材料入口8からPLLAを、シリンダー2の温度200℃、シリンダー3の温度200℃、ノズル7の温度210℃で、また鞘用高分子材料入口9からP[(R)-3HB]を、シリンダー5の温度160℃、シリンダー6の温度168℃、ノズル7の温度210℃で同時に溶融押し出しし、得られた繊維を80℃において5倍延伸した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PLLA=93:7であった。

【0038】実施例9 P[(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維の製造

鞘用高分子材料入口9の吐出量を1/2にし、溶融押し出しにより得られた繊維を7倍延伸した以外は実施例3と同様にして複合繊維を製造した。得られた繊維の高分子原料の容積比はP[(R)-3HB]:PGA=18:82であった。

【0039】

【表1】

	鞘成分	芯成分	容積比 (鞘:芯)	延伸 倍率 (倍)	延伸 温度 (℃)	引張 強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断 伸び (%)	外径 (μm)	芯径 (μm)
実施例1	P[(R)-3HB]	PGA	40:60	6.0	50	536	4.23	182	59	46
実施例2	P[(R)-3HB]	PGA	42:58	6.0	50	403	3.73	176	79	52
実施例3	P[(R)-3HB]	PGA	36:64	6.0	63	700	9.2	88	40	31
実施例4	P[(R)-3HB]	PGA	40:60	7.0	67	900	9.8	79	29	22
実施例5	P[(R)-3HB]	PGA	57:43	9.0	80	1000	11	68	25	20
実施例6	PBSL	PGA	44:56	4.0	80	630	0.2	100	76	57
実施例7	PBSL	PGA	44:56	5.0	80	800	7.5	77	68	51
実施例8	P[(R)-3HB]	PLLA	93:7	5.0	80	380	3.9	250	200	54
実施例9	P[(R)-3HB]	PGA	18:82	7.0	63	880	14.7	125	44	40

【0040】分解性試験

複合繊維の分解性試験は以下のように行った。複合繊維15本(一本あたり約80mm)を1セットにして重量を秤量し、30分間UV滅菌したものをサンプルとした。一方、pH6.0、pH7.0およびpH8.0のリン酸緩衝液用アンプル瓶をそれぞれ121℃で20分間加圧滅菌しておき、これらアンプル瓶に前記サンプルを入れ、各pHのリン酸緩衝液に浸漬し、37℃恒温槽で分解試験を行った。

【0041】試験例1 P[(R)-3HB](鞘)-PGA(芯)複合繊維の分解性試験

実施例9で得た容積比P[(R)-3HB]:PGA=18:82の複合繊維の、pH6.0、pH7.0およびpH8.0のリン酸緩衝液中における1、2、3週間後の重量保持率、7、10日後の破断強度保持率、7、10日後の弾性率保持率、7、10日後の破断伸び保持率をそれぞれ測定した。得られた結果を、それぞれ図2、3、4、5に示す。

【0042】これらの結果から、重量保持率は、3週間後にはそれぞれ48%、35%、12%であり、かなり分解していることがわかる。また、破断強度保持率は10日後にはいずれのサンプルも23%前後であり、強度が極端に低下した。さらに、弾性率保持率は10日後にはいずれのサンプルも63%前後であり、かなり低下した。さらにまた、破断伸び保持率は10日後にはそれぞれ、16%、36%、38%といずれの場合もかなり低下し、脆くなった。これらの結果は、本発明における複合繊維の分解性が良好であることを示している。

【0043】試験例2 PBSL(鞘)-PGA(芯)複合繊維の分解性試験

実施例6で得た容積比PBSL:PGA=44:56の複合繊維の、pH6.0、pH7.0およびpH8.0

のリン酸緩衝液中における1、2、3週間後の重量保持率、1、2週間後の破断強度保持率、1、2週間後の弾性率保持率、1、2週間後の破断伸び保持率を測定した。得られた結果を、それぞれ、図6、7、8、9に示す。

【0044】これらの結果から、重量保持率は3週間後にはいずれも92%となり、分解していることがわかる。また、破断強度保持率は2週間後にはいずれのサンプルも30%前後であり、強度が極端に低下した。さらに、弾性率保持率は2週間後にはいずれのサンプルも85%前後であり、低下した。さらにまた、破断伸び保持率は2週間後にはいずれも20%前後であり、かなり低下し、脆くなった。これらの結果は、本発明における複合繊維の分解性が良好であることを示している。

【0045】比較試験例1 PLLA単繊維の分解性試験

PLLA単繊維の、pH7.2のリン酸緩衝液中における1、2、3、4週間後の破断強度保持率を測定した。得られた結果を図10に示す。図10に示す結果を図3(P[(R)-3HB](鞘)-PGA(芯)複合繊維)や図7(PBSL(鞘)-PGA(芯)複合繊維)に示す結果と比較すると明らかなように、PLLA単繊維は強度の低下が遅く、分解が遅いことが分かる。

【0046】比較試験例2 PGA単繊維の分解性試験
PGA単繊維の、pH7.0のリン酸緩衝液中における1、2、3週間後の破断強度保持率、1、2週間後および17日後の弾性率保持率、1、2週間後の破断伸び保持率を測定した。得られた結果を図11に示す。図11に示す結果より、破断強度の低下は、図3(P[(R)-3HB](鞘)-PGA(芯)複合繊維)に示す結果とほぼ同じか少し遅いが、図7(PBSL(鞘)-PGA(芯)複合繊維)に示す結果よりは速いことが分か

る。また、弾性保持率は、2週間目までは図4 (P [(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維) に示す結果より保持されており、図8 (PBSL (鞘) - PGA (芯) 複合繊維) に示す結果とほぼ同等である。さらに、破断伸び率は、急速に失われ、図5 (P [(R)-3HB] (鞘) - PGA (芯) 複合繊維) および図9 (PBSL (鞘) - PGA (芯) 複合繊維) に示す結果と比較して急速に伸びなくなっている。つまり、急に切れやすくなっている。

【0047】比較試験例3 PBSL単繊維の分解性試験

PBSL単繊維の、pH7.0のリン酸緩衝液中における1、2週間後の破断強度保持率、弾性率保持率、破断伸び保持率および重量保持率を測定した。得られた結果を図12に示す。図12に示す結果より、重量保持率、破断強度保持率、弾性保持率、破断伸び率の低下がいずれも極めて遅いことが分かる。

【0048】比較試験例1~3の結果より明らかなように、PLLA単繊維は分解が遅く、また分解速度のコントロールも単繊維故に困難であった。また、PGA単繊維は分解は速いが、単繊維なので分解速度のコントロールが困難であった。さらに、PBSLは分解速度が非常に遅かった。これに対し、本発明の複合繊維は芯成分と鞘成分の比率や材質によって分解速度等のコントロールを容易に行うことができる。

【0049】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の芯鞘型の生分解性複合繊維においては、使用する高分子材料（生分解性ポリエステル）が伸び率が低い、脆い、加水分解性が悪い、加水分解性が良すぎる、生分解性が落ちる、生体適合性が悪いという欠点を有していても、芯成分または鞘成分の一方に使用する生分解性ポリエステルを伸び率が高い、脆くない、加水分解性が良い、生分解性が良い、生体適合性が良いといったものとするによりその欠点を解消することができ、かつ伸縮性も調節することができ、高強度な生分解性複合繊維を製造することが可能になった。その結果、本発明の生分解性複合繊維は、一般資材用途として十分な耐熱性を有し、また医療用途として融点、分解速度を任意に変えることが可能で、しかも高強度な生分解性を有するポリエステル複合繊維である。

【0050】よって、本発明の生分解性複合繊維は、釣糸や魚網等の漁業資材、防虫、防鳥ネットや植生ネット等の農業資材、使い捨ての女性用生理用品、マスク、ウェットティッシュ、下着、タオル、ハンカチ、キッチン

タオル、オムツなど生活用品の布繊維や不織布、その他一般産業資材用として好適であり、使用後は微生物が存在する環境下に放置することにより、分解と強度低下を生じ、一定期間後には完全に分解可能なため、本発明の繊維を使用すれば特別な廃棄処理設備が必要なく、公害や環境破壊を防止することが可能である。さらに、本発明の繊維は、生体適合性があり、人体組織における寸度安定性に優れており、体内で加水分解されて吸収されるため、抜糸の必要がない手術用縫合糸、手術用ネットや縫合補強材等の医療材料にも利用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において用いた溶融紡糸機を示す模式図である。

【図2】分解性試験の試験例1における経過日数と重量保持率との関係と破断強度保持率との関係を示すグラフである。

【図3】分解性試験の試験例1における経過日数と破断強度保持率を示すグラフである。

【図4】分解性試験の試験例1における経過日数と弾性率保持率との関係を示すグラフである。

【図5】分解性試験の試験例1における経過日数と破断伸び保持率との関係を示すグラフである。

【図6】分解性試験の試験例2における経過日数と重量保持率との関係を示すグラフである。

【図7】分解性試験の試験例2における経過日数と破断強度保持率との関係を示すグラフである。

【図8】分解性試験の試験例2における経過日数と弾性率保持率との関係を示すグラフである。

【図9】分解性試験の試験例2における経過日数と破断伸び保持率との関係を示すグラフである。

【図10】分解性試験の比較試験例1における経過日数と破断強度保持率との関係を示すグラフである。

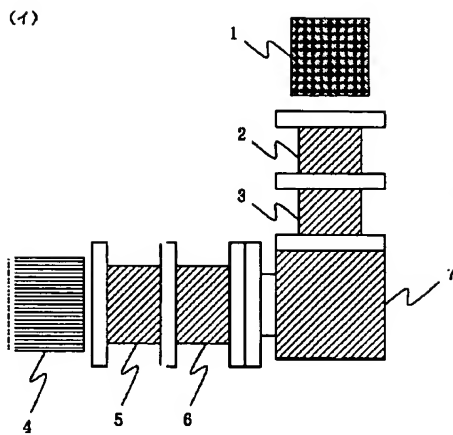
【図11】分解性試験の比較試験例2における経過日数と破断強度保持率、弾性率保持率および破断伸び保持率との関係を示すグラフである。

【図12】分解性試験の比較試験例3における経過日数と破断強度保持率、弾性率保持率、破断伸び保持率および重量保持率との関係を示すグラフである。

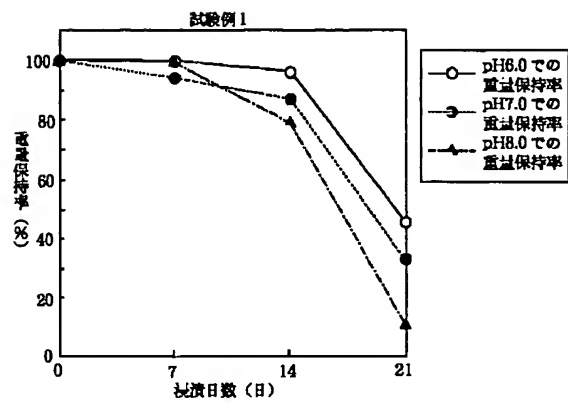
【符号の説明】

- 1、4 モーター
- 2、3、5、6 シリンダー
- 7 ノズル
- 8 芯用高分子材料入口
- 9 鞘用高分子材料入口

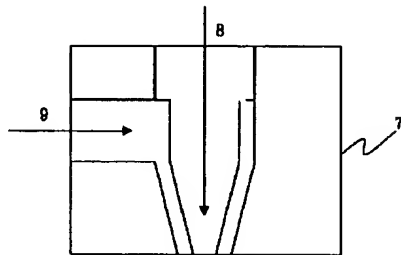
【図1】



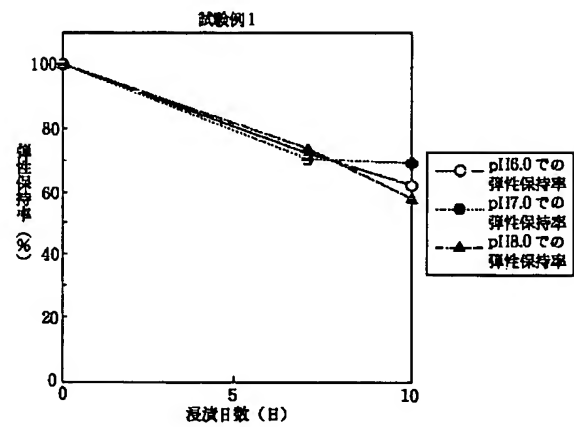
【図2】



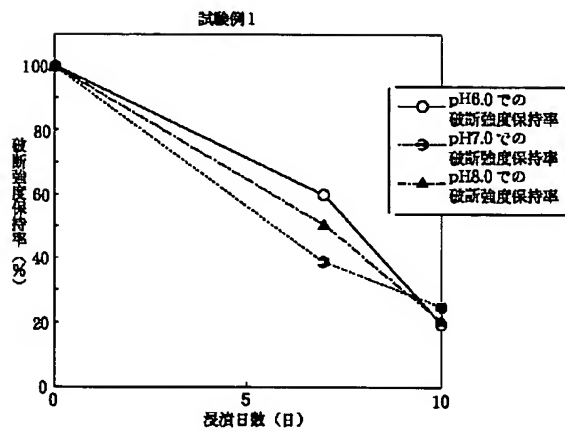
(ロ)



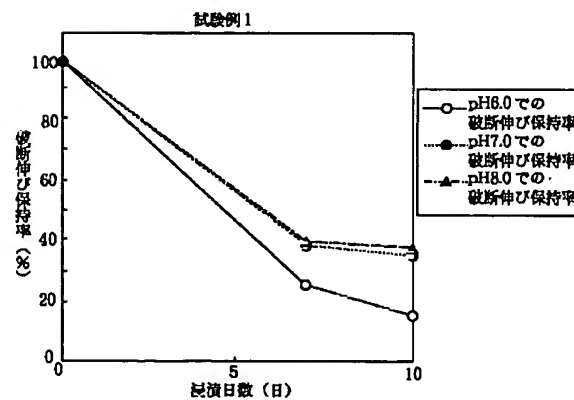
【図4】



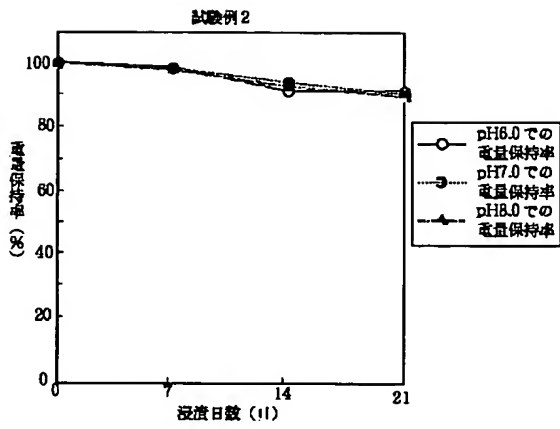
【図3】



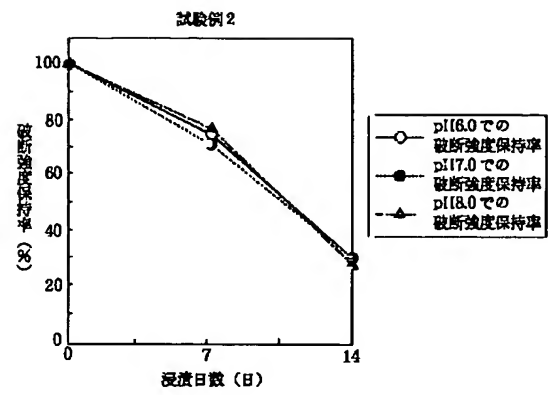
【図5】



【図6】

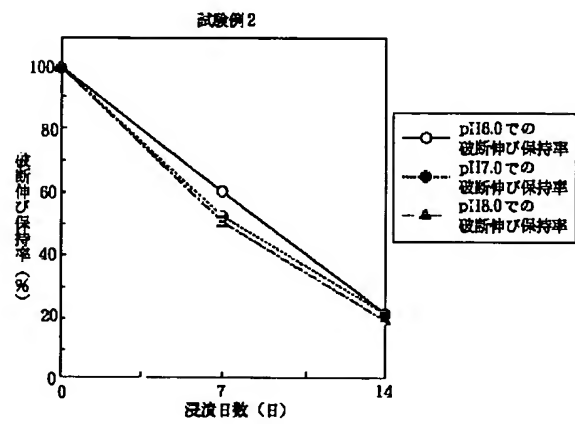
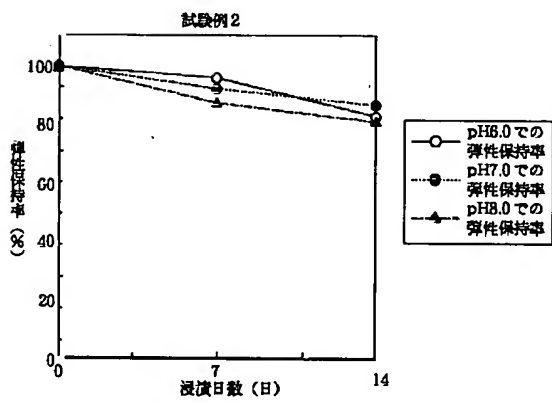


【図7】

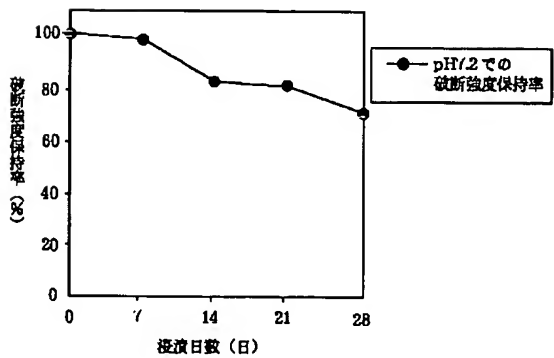


【図9】

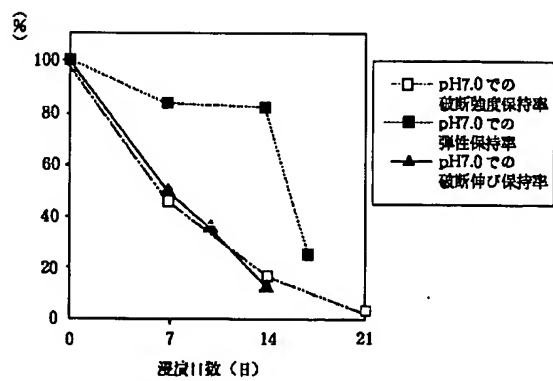
【図8】



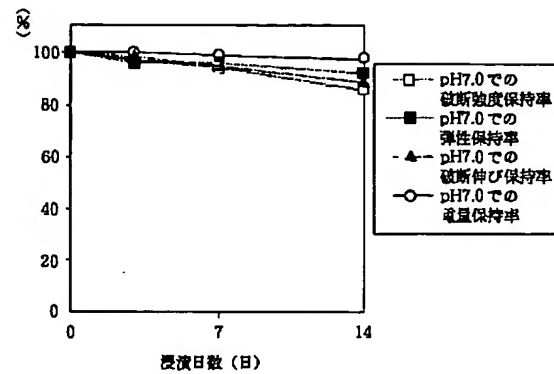
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF18W CF18X FA04W FA04X
FD20W FD20X GF00 GK01
4J029 AA02 AB07 AC01 AC02 AE02
EA02 EA03
4L041 AA07 AA20 BA02 BA05 BA21
BA46 BC20 BD02 BD07 BD11
BD20 CA05 CA15 DD01 DD03
DD05 DD14